

HEAT-SHRINKABLE ETHYLENE POLYMER FILMS

Patent number: DE2035117
Publication date: 1971-01-28
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: C08F29/02
- european: C08L23/04
Application number: DE19702035117 19700715
Priority number(s): US19690841980 19690715

Also published as:

 NL7010382 (A)
LU61329 (A)
GB1312808 (A)
FR2055116 (A5)
BE753436 (A)

Abstract not available for DE2035117

Abstract of corresponding document: **GB1312808**

1312808 Heat-shrinkable films E I DU PONT DE NEMOURS & CO 14 July 1970 [15 July 1969] 34105/70
Heading B5B [Also in Division C3] Heat-shrinkable films are prepared by melt extruding at 190 to 225 C. homogeneous blends of (1) 70 to 80 weight per cent of poly-ethylene or ethylene/vinyl acetate copolymer containing 1 to 6 weight per cent of vinyl acetate, the polymer having a density of 0.91 to 0.93 g./c.c., a melt index of 1.5 to 12.0 and a melting point of 95 to 110 C., and (2) 30 to 20 weight per cent of an ethylene/[alpha]-olefin copolymer having a density of 0.94 to 0.98 g./c.c., a melt index of 0.2 to 1.5, a stress exponent of at least 1.5 and an ultimate elongation of at least 1400% at 120 C., stretching the resulting film to at least 3 times its original dimensions in each of two perpendicular directions at 90 to 120 C., and thereafter cooling the film while maintaining its stretched dimensions. Preferred high density copolymers are of ethylene with octene-1 or decene-1, and the compositions may also comprise 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol, oleamide, stearamide and silica. Preferably the compositions are extruded and oriented by a tubular process and stretched at least 5 times the original dimensions to provide films with a shrinkage of at least 20% along each axis.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

51

Int. Cl.:

C 08 f, 29/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2035 117

Aktenzeichen: P 20 35 117.1

Anmeldetag: 15. Juli 1970

Offenlegungstag: 28. Januar 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität:

32

Datum:

15. Juli 1969

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

841980

54

Bezeichnung:

Heißschrumpfbare Filme aus Äthylenpolymerisaten

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter:

Abitz, Dr.-Ing. W.; Morf, Dr. D. F.;
Brauns, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. H.-A.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt.

Mansell, Glenn William, Orange, Tex. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

BEST AVAILABLE COPY

DT 2035 117

Patentanwälte
Dr. Ing. Walter Abitz
Dr. Dieter F. Morf
Dr. Hans-A. Brauns
8 München 86, Pioniersstr. 28

2035117

15. Juli 1970
Case: F-2002

E.J. DuPont de Nemours and Comp., Wilmington, Delaware, USA

Heißschrumpfbare Filme aus Äthylenpolymerisaten

Aus Äthylenpolymerisaten hergestellte heißschrumpfbare Filme haben zum Teil aufgrund der Klarheit derartiger Filme und ihrer Fähigkeit eine festsitzende Verpackung bei relativ niedrigen Schrumpftemperaturen zu bilden in einer breiten Vielfalt von Anwendungen in der Verpackungsindustrie Anerkennung gefunden. Diese Filme werden oft nach Schlauchextrudier-Verfahren aus Gemischen von Polymerisaten mit grosser und geringer Dichte hergestellt.

Unglücklicherweise ist die Herstellung derartiger Filme in Dicken von weniger als 0,025 mm (1 mil) nach diesen Techniken nicht vollkommen erfolgreich gewesen. Insbesondere war es bisher nicht möglich, einen Äthylenpolymerisatfilm mit rationeller Produktionsgeschwindigkeit, grosser Klarheit und Schrumpfkraft und einer Dicke von weniger als 0,025 mm (1 mil) herzustellen. Ausserdem hat die Schrumpfkraft von bisher erhältlichen Filmen ihre Verwendung bei bestimmten Anwendungen, wo eine exzeptionell hohe Kraft erforderlich ist, beschränkt.

F-2002

Die vorliegende Erfindung betrifft eine einzigartige Mischung von Äthylenpolymerisaten, die zur rationellen Herstellung dünner, heißschrumpfbarer Filme nach herkömmlichen Schmelzextrudiertechniken verwendet werden kann.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Polymerisatgemisch mit einer Höchstdehnung von wenigstens 700 % bei 120°C, das im wesentlichen aus einer praktisch homogenen Mischung von

- 1.) 70 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung eines Polymerisates mit niedriger Dichte, das
 - a) ein Polyäthylen oder
 - b) ein Mischpolymerisat aus Äthylen und etwa 1 bis 6 Gew.-% Vinylacetat ist, wobei das Polymerisat eine Dichte von etwa 0,91 bis 0,93 g/cm³ bei 25°C, einen Schmelzindex von etwa 1,5 bis 12,0 und einen Schmelzpunkt von etwa 95 bis 110°C besitzt und
- 2.) 30 bis 20 Gew.-% eines Mischpolymerisates hoher Dichte aus Äthylen mit wenigstens einem α -Olefin mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei das Mischpolymerisat hoher Dichte eine Dichte von etwa 0,94 bis 0,98 g/cm³ bei 25°C, einen Schmelzindex von etwa 0,2 bis 1,5, einen Belastungsexponent von wenigstens 1,5 und eine Höchstdehnung von wenigstens 700 %, vorzugsweise 1400 % bei 120°C besitzt, besteht.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung heißschrumpfbarer Filme durch Schmelzextrudieren der obigen Mischung zu einer selbsttragenden Folie und anschließende Orientierung des extrudierten Filmes durch Verstrecken der nicht-orientierten Folie in zwei zueinander senkrechten Richtungen in der Ebene der Folie auf wenigstens das Dreifache der ursprünglichen Abmessung der Folie in jeder Richtung bei

F-2002

einer Temperatur von etwa 90 bis 120°C und anschliessendes Abkühlen der Folie unter Beibehaltung der gestreckten Abmessungen.

Aus dem obigen Verfahren resultiert ein heisschrumpfbarer Film, der durch eine Schrumpfung von wenigstens 20 % entlang jeder Achse der Folienebene bei einer Temperatur von 100°C, einen Trübungswert von weniger als 3,0, einen Glanzwert grösser als 100 und einen Transparenzwert von wenigstens 60 gekennzeichnet ist.

Die vorliegende Erfindung gründet sich auf eine einzigartige Kombination von Polymerisatzusammensetzung, Höchstdehnung und anderen Polymeriseigenschaften, die die Herstellung von ungewöhnlich gut heisschrumpfbaren Filmen mit einer Dicke von weniger als 0,025 mm (1,0 mil) gestattet, die mit technisch akzeptablen Produktionsgeschwindigkeiten rationell hergestellt werden können. Man fand, dass die oben genannten Charakteristika vom Herstellungsverfahren der Mischungskomponenten abhängig sind.

Wie bereits erwähnt, kann die Komponente der Polymerisatmischung von geringer Dichte entweder ein Äthylenhomopolymerisat oder ein Mischpolymerisat aus Äthylen mit etwa 1 bis 6 % Vinylacetat sein. Das Polymerisat geringer Dichte kann eine Dichte von etwa 0,91 bis 0,93 und einen Schmelzpunkt von etwa 95 bis 110°C besitzen. Der Schmelzindex der Harze, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, kann über einen wesentlich grösseren Bereich schwanken als man bisher für möglich gehalten hatte, Werte von 1,5 bis 12,0 ergeben ein gutes Verhalten. Ausgesprochen gute Extrudiereigenschaften erzielt man mit einem Harz geringer Dichte, das eine Dichte von 0,910 bis 0,925 g/cm³ bei 25°C und einen Schmelzindex von 1,5 bis 3,0 besitzt.

Die Komponente hoher Dichte kann ein Mischpolymerisat aus Äthylen mit wenigstens einem α -Olefin mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen sein, einschliesslich beispielsweise Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Dodecen.

Von diesen sind Äthylen/1-Decen- und Äthylen/1-Octen-Mischpolymerisate besonders bevorzugt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besitzt die Mischungskomponente hoher Dichte eine Dichte von 0,940 bis 0,965 g/cm³ bei 25°C, einen Schmelzindex von 0,4 bis 1,0 und einen Spannungsexponenten von wenigstens 1,7. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das α -Olefin das 1-Octen, das etwa 0,5 bis 1,0 Gew.-% des Mischpolymerisates ausmacht.

Das Polymerisat geringer Dichte wird vorzugsweise nach dem Autoklavenverfahren hergestellt. Das Autoklavenverfahren soll sich gemäss der vorliegenden Erfindung auf diejenigen Polymerisat-Herstellungsmethoden beziehen, bei denen das kette Monomere mit